ÜBER PRODUKTE DER ADDITION VON HALOGENWASSERSTOFF UND HALOGENEN AN UNGESÄTTIGTE KETONE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

ACAD
LUGD.BAT
BIBL.

VORGELEGT VON

GUSTAV MEYER

AUS HANNOVER.

HALLE a. S.
HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.
1908.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **J. Volhard.**

Meiner lieben Braut

Fräulein Martha Dalichow

zugeeignet.

Inhaltsverzeichnis.

A. Addition von Jodwasserstoff an α-, β-ungesättigte Ketone . . . . . 9—32

B. Addition von Halogenen an Dibenzalazeton . 33—39

C. Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Bromadditionsprodukte des Dibenzalazetons . . . 41—65

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0066

A. Addition von Jodwasserstoff an α-, β-ungesättigte Ketone.

I. Einleitung.

II. Darstellung und Untersuchung des Dibenzalazeton-hydrojodids nach v. Baeyer und Villiger.

III. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Dibenzalazeton.

1. in Petrolätherlösung.
2. in Eisessiglösung.
3. in Benzollösung.

IV. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Dianisalazeton.

V. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Anisalazetophenon.

I. Einleitung.

Schon seit langer Zeit ist bekannt, dass durch Addition von Säuren an ungesättigte Ketone gefärbte Verbindungen entstehen, die mehr oder weniger beständig sind. Die erste Beobachtung dieser Art machte Claisen[1]) in seiner bekannten Abhandlung über die Kondensation von Benzaldehyd mit Azeton, wo er angibt, dass sich Dibenzalazeton in englischer Schwefelsäure mit tieforangeroter Farbe löst und, mit rauchender Salzsäure übergossen, eine dunkelzinnoberrote Färbung annimmt. In neuerer Zeit ist dann besonders von Vorländer[2]) und seinen Schülern das Verhalten von ungesättigten Ketonen bei der Addition von Säuren einer eingehenden Untersuchung unterzogen und die dabei auftretenden Färbungen sind von ersterem[3]) auch theoretisch eingehend gewürdigt. Man fand hierbei bald, dass bei der Addition von Halogenwasserstoffsäuren an ungesättigte Ketone zweierlei Produkte entstehen, erstens gefärbte, durch Wasser leicht zerlegbare (A-Produkte), und zweitens farblose, gegen Wasser relativ beständige (B-Produkte), d. h. also, dass ein und dasselbe ungesättigte Keton sich mit dem gleichen Halogenwasserstoff in verschiedenartiger Weise zu verbinden vermag, und zwar so, dass isomere Additionsprodukte entstehen, eine Erscheinung, welche Vorländer als Additionsisomerie bezeichnet.

---

1) B. 14,2463.
2) B. 36,1470; 36,3528; 37,1644; 37,3364. A. 341,1.
3) B. 36,1485; 37,1654.

Während nun v. Baeyer und Villiger[1]) im Verlauf ihrer Arbeiten über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs, wo sie sich auch mit der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Färbung und chemischer Konstitution beschäftigen, zu dem Schlusse kommen, dass die Färbung bei den Additionsprodukten des Dibenzalazetons und des Dianisalazetons darauf beruht, dass diese Körper Sauerstoff-Salze sind, in welchen die Säure am Sauerstoff des Karbonyls steht, hat Vorländer[2]) hervorgehoben, dass die Färbung der ungesättigten Ketone durch Anlagerung keine spezifische Folge der Salzbildung, keine Halochromie ist, sondern eine Folge des Zusammenwirkens ganzer Moleküle, und dass die Addenden keinesfalls am Sauerstoff, sondern viel wahrscheinlicher an der Kohlenstoffdoppelbindung oder an dieser und dem anliegenden aromatischen Rest stehen. Die salzartige Beschaffenheit der Additionsprodukte ist in den meisten Fällen nicht nachzuweisen und in anderen Fällen nur in so verschwindend geringem Masse vorhanden, dass sie nicht ausschlaggebend sein kann.

Von Vorländer[3]) war nun in den letzten Jahren bereits das Verhalten von α-, β-ungesättigten Ketonen gegen Chlor- und Bromwasserstoff eingehend untersucht und die verschiedenen A- und B-Produkte dargestellt, mir blieb daher die Aufgabe übrig, das Verhalten derartiger Verbindungen gegen Jodwasserstoff zu studieren.

Zu diesem Zwecke wurden von mir Dibenzalazeton, Dianisalazeton und Anisalazetophenon mit trockenem Jodwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln behandelt.

Bereits v. Baeyer und Villiger haben in ihrer oben zitierten Arbeit schwarze Jodwasserstoffadditionsprodukte des Dibenzalazetons und des Dianisalazetons dargestellt und dieselben als Hydrojodide angesprochen, ohne aber durch die Analyse die Zusammensetzung dieser Körper zu er-

1) B. 35,1190.
2) B. 36,1485.
3) l. c.

weisen; sie geben nur an, dass dieselben von Wasser dissociiert und entfärbt werden, ein Vorgang, den ich nach meinen Untersuchungen nur insoweit bestätigen kann, als die gebildeten Körper wohl von Wasser, besser von wässerigem Alkohol dissociiert werden, indem neben Jodwasserstoff das ursprüngliche Keton unverändert zurückgebildet wird, dass aber jedesmal zugleich eine beträchtliche Menge freies Jod auftritt, wodurch die Lösung sich braun färbt.

Normale Hydrojodide der ungesättigten Ketone sind bisher noch nicht isoliert worden. Beim Einleiten von Jodwasserstoff in Lösungen von Dibenzalazeton, Dianisalazeton und Anisalazetophenon entstehen anfangs braune Niederschläge, die sich jedoch dann sogleich schwarz färben. Die schwarzen in Nadeln kristallisierenden Endprodukte enthalten, auch wenn man nur wenige Minuten Jodwasserstoff einwirken lässt und das Produkt möglichst rasch zur Analyse bringt, stets viel Jod neben Jodwasserstoff.[1])

Vermutlich liegen Jodid-Hydrojodide vor; die braunen Zwischenprodukte sind wahrscheinlich die Hydrojodide.

II. Darstellung und Untersuchung des Hydrojodids von v. Baeyer und Villiger.

Darstellung von Dibenzalazeton.

Das zu den Versuchen nötige Dibenzalazeton[2]) wurde auf folgende Weise dargestellt. 28 g Azeton wurden in 400 ccm Wasser und 400 ccm Weingeist gelöst und mit 100 g Benzaldehyd und 200 g 10%iger Natronlauge versetzt. Nach 3—4 Stunden, während welcher Zeit man öfter umrührt, ist

1) A. 341,32.
2) A. 223,138.

die Mischung zu einem dicken gelben Kristallbrei erstarrt, welcher abgesaugt und solange mit einer Mischung von 75 ccm Weingeist und 150 ccm Wasser gewaschen wird, bis der Geruch nach Benzaldehyd fast verschwunden ist und das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert. Zum Schluss wird noch einige Male mit Wasser nachgewaschen.

Zwei Teile dieses Rohproduktes werden alsdann in 12 Teilen Methylalkohol und $^1/_2$ Teil Wasser auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gelöst und durch ein erwärmtes Faltenfilter schnell filtriert. Beim Erkalten kristallisiert das Dibenzalazeton in hellgelben Blättchen aus, welche abgesaugt und mit einer Mischung von 1 Teil Weingeist und 1 Teil Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen auf Ton muss das Produkt vollständig geruchlos sein und bei 112° schmelzen. Eventuell ist das Umkristallisieren zu wiederholen.

Das Hydrojodid von v. Beyer und Villiger.

v. Baeyer und Villiger haben, wie bereits in der Einleitung erwähnt, zuerst ein in feinen schwarzen Nadeln kristallisierendes Einwirkungsprodukt des Jodwasserstoffs auf Dibenzalazeton dargestellt und dasselbe als Jodhydrat angesprochen. Sie veröffentlichen darüber folgendes:[1]) „Rührt man zerriebenes Jodkalium mit syrupdicker Phosphorsäure an, so scheiden sich bei Zusatz einer Benzollösung von Dibenzalazeton schwarze haarfeine Nadeln aus, die man für ein Perjodid halten könnte. Dieselben bestehen aber nur aus dem jodwasserstoffsaurem Salz, da die Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser ganz farblos wird."

Zufolge dieser Angaben wurden 12 g kristallisierte Phosphorsäure mit so viel Wasser versetzt, dass ein Syrup entstand und dieser mit 20 g gepulvertem Jodkalium angerührt. Setzte man hierzu eine Lösung von 1 g Dibenzal-

1) B. 35,1190.

azeton in Benzol, so entstand nach vorübergehender Braunfärbung ein schwarzer Körper, unter dem Mikroskop aus verfilzten schwarzen Nadeln bestehend, welcher sich von den anorganischen Produkten mit Benzol leicht abschwemmen liess und in Benzol mit roter Farbe zum Teil löslich war. Wir sehen also auch hier, dass wie bei allen meinen späteren Versuchen der direkten Anlagerung von Jodwasserstoff an Dibenzalazeton zuerst ein brauner Körper entsteht, der sich dann in den schwarzen umlagert.

Das Endprodukt wurde vom Benzol abfiltriert und im Vakuum-Exsikkator über Wachs und Paraffin getrocknet. Auf Zusatz von Wasser oder wässerigen Alkohol wurde der Körper zersetzt und zwar derart, dass das ursprüngliche Keton zurückgebildet und Jodwasserstoff abgespalten wurde, die Flüssigkeit sich aber stets gleichzeitig von ausgeschiedenem Jod braun färbte. Eine farblose Lösung, wie v. Baeyer und Villiger angeben, konnte auch auf direkten Zusatz von Wasser zu dem ursprünglichen unfiltrierten Gemisch nicht erhalten werden. Vielleicht enthielt die syrupdicke Phosphorsäure bei dem Versuche v. Baeyers phosphorige Säure, welche das ausgeschiedene freie Jod infolge Reduktion entfärbte.

Abgewogene Mengen des auf diese Weise dargestellten und getrockneten schwarzen Körpers wurden mit wässerigem Alkohol zersetzt; in einer Probe wurde mit Thiosulfat unter Zusatz von wenig reiner Stärkelösung zunächst das ausgeschiedene freie Jod titriert und darauf in der nunmehr entfärbten Flüssigkeit unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator mit Baryt die Jodwasserstoffsäure titrimetrisch bestimmt. In einer zweiten ebenfalls mit wässerigem Alkohol zersetzten Probe wurde ausserdem die gesamte in der Flüssigkeit teils als Jodwasserstoff teils als freies Jod vorhandene Jodmenge durch Zufügen einer bestimmten überschüssigen Menge von $\frac{n}{10}$ Silbernitrat ausgefällt und das überschüssige Silbernitrat mit Rhodanammorium unter An-

wendung von Eisenammoniakalaun als Indikator zurücktitriert.

Auf diese Weise ist es möglich, die bei der Zersetzung des schwarzen Körpers mit wässerigem Alkohol jedesmal entstehenden Mengen von freiem Jod und Jodwasserstoff sowohl getrennt zu bestimmen, als auch in einer zweiten Probe das gesamte bei der Zersetzung teils als freies Jod teils als Jodwasserstoff ausgeschiedene Jod als Gesamt-Jod zu erhalten. Nach dieser Methode wurden bei den nach dem oben beschriebenen Verfahren von v. Baeyer und Villiger dargestellten Körpern die im folgenden mitgeteilten Resultate erhalten.

Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die so gewonnenen Körper durch grosse Mengen einer Phosphorsäureverbindung des Dibenzalazetons verunreinigt sind, wodurch die grosse Differenz zwischen den direkt gefundenen und den aus dem Gesamt-Jod berechneten Werten für Jodwasserstoff erklärt wird, da bei der Titration des letzteren eine entsprechende Menge Baryt durch die Phosphorsäure verbraucht wird. Qualitativ kann man diese nachweisen, indem man den Körper mit wässerigem Ammoniak zersetzt und mit Magnesiamischung fällt. Natürlich müssen die Analysenzahlen für freies Jod und für Gesamt-Jod infolge der Verunreinigung durch die Phosphorsäure kleiner gefunden werden, als bei den später frei von Phosphorsäure gewonnenen Körpern, da ja die letztere beim Abwiegen des Körpers für die Analyse mitgewogen wird und so die gefundenen Werte herabdrückt.

I. Versuch.

a) 0,3694 g Substanz gebrauchten 2,48 ccm $Na_2 S_2 O_3$, f = 0,10086, bis zur Entfärbung und 19,79 ccm Baryt, f = 0,12146, zur Neutralisation.

b) 0,3634 g Substanz wurden mit wässerigem Alkohol zersetzt, mit SO_2 entfärbt und mit 15 ccm

$\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ versetzt; zum Zurücktitrieren wurden 3,40 ccm Rhodan, f = 0,10363, verbraucht.

Es wurden also gefunden:

freies Jod	Jodwasserstoff	Gesamt-Jod
8,60 %	83,29 %	40,11 %.

II. Versuch.

Der Körper wurde nochmals dargestellt und ebenso titriert:

a) 0,1864 g Substanz gebrauchten 1,12 ccm Thiosulfat und 10,87 ccm Baryt.
0,2653 g Substanz gebrauchten 1,73 ccm Thiosulfat und 12,69 ccm Baryt.

b) 0,2264 g Substanz wurden mit 15 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ versetzt und gebrauchten zum Zurücktitrieren 8,82 ccm Rhodan.

0,1439 g Substanz wurden mit 15 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ versetzt und gebrauchten zum Zurücktitrieren 10,66 ccm Rhodan.

c) 0,4730 g Substanz wurden mit wässerigem Alkohol zersetzt, mit SO_2 das freie Jod reduziert, der Rückstand abfiltriert, getrocknet und gewogen; es waren noch vorhanden 0,1013 g.

Es wurden also gefunden:

freies Jod	Jodwasserstoff	Gesamt-Jod	Rückstand
7,70 %	90,66 %	32,87 %	
8,35 %	74,37 %	34,86 %	21,42 %.

Der Rückstand hat gelbe Farbe, S. P. 112° u. Z. und gibt mit conz. Schwefelsäure tieforangerote Färbung; es ist also zurückgebildetes Dibenzalazeton.

III. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Dibenzalazeton.

1. Einwirkung von trockenem Jodwasserstoff auf Dibenzalazeton in Petrolätherlösung.

Löst man reines Dibenzalazeton in wasserfreiem Petroläther und lässt auf diese Lösung trockenen Jodwasserstoff[1]) einwirken, so fällt zunächst ein rotbrauner Körper aus, welcher sich beim Umschütteln oder längerem Einleiten jedesmal in ein schwarzes Additionsprodukt umwandelt. Es ist hierbei nicht erforderlich, dass das Einleitungsrohr des Jodwasserstoff in die Flüssigkeit eintaucht. Setzt man das Einleiten des Jodwasserstoffs längere Zeit unter häufigem Umschütteln fort, so wird schliesslich der ausgeschiedene grobkörnige schwarze Körper, welcher unter dem Mikroskop aus ganz feinen verfilzten Nadeln besteht, unter teilweiser oder gänzlicher Zersetzung wieder gelöst; diese Lösung ist dunkelviolett gefärbt. Es ist unmöglich, den zuerst ausfallenden braunroten Körper für sich zu isolieren, da er sich, auch wenn man nur ganz kurze Zeit Jodwasserstoff einleitet, sofort in das schwarze Endprodukt verwandelt. Will man das letztere erhalten, so muss man solange einleiten, bis die Flüssigkeit über dem ausgeschiedenen Körper farblos geworden ist; bei längerem Einleiten färbt sie sich rosaviolett und der ausgeschiedene Körper geht, wahrscheinlich unter teilweiser Zersetzung, wieder in Lösung. Man filtriert das schwarze Reaktionsprodukt ab, wäscht mit Petroläther aus und trocknet im Exsikkator über Wachs und Paraffin.

Beim Behandeln mit wässerigem Alkohol oder wässerigem Äther wird der Körper unter Abspaltung von Jodwasserstoff und Rückbildung von Dibenzalazeton zersetzt, während die Flüssigkeit sich sofort von ausgeschiedenem freien Jod braun färbt.

1) Dargestellt nach dem Verfahren von Lothar Meyer, cf. B. 20,3381.

Die auf diese Weise dargestellten Produkte wurden wie oben beschrieben titriert.

I. Versuch.

Ca. 200 ccm einer gesättigten Lösung von Dibenzalazeton in trockenem Petroläther werden kurze Zeit, 4 Minuten, mit Jodwasserstoff behandelt und der ausgeschiedene schwarze Körper abfiltriert; das Filtrat war von noch unverbundenem Dibenzalazeton schwach gelb gefärbt, sodass also ein Überschuss von Jodwasserstoff noch nicht vorhanden gewesen und der ausgeschiedene Körper noch nicht wieder in Lösung gegangen war. Der schwarze Körper wurde mit Petroläther gewaschen, im Exsikkator über Wachs und Paraffin getrocknet, fein gepulvert und jedesmal eine gewogene Menge desselben mit einem Gemisch von Alkohol und Wasser zersetzt und titriert:

a) 0,1002 g Substanz gebrauchten 2,28 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 1,28 ccm Baryt, f = 0,12146, und nach Zufügen von 10 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 5,90 ccm Rhodan, f = 0,10449.

b) 0,0608 g Substanz gebrauchten 1,28 ccm Thiosulfat und 0,77 ccm Baryt und nach dem Zufügen von 10 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 7,47 ccm Rhodan.

c) 0,0462 g Substanz gebrauchten 0,95 ccm Thiosulfat und 0,58 ccm Baryt und nach dem Zufügen von 5 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 3,19 ccm Rhodan.

Es wurden also gefunden:

freies Jod	Jodwasserstoff	Gesamt-Jod
29,14 %	19,86 %	48,61 %
26,97 %	19,69 %	45,84 %
26,95 %	19,52 %	45,82 %.

Da hier sowohl freies Jod, als auch Jodwasserstoff und Gesamt-Jod in einer Probe nacheinander bestimmt wurden,

so müssen die Prozentzahlen für freies Jod und Jodwasserstoff zusammen gleich dem Gesamt-Jod sein, was ja auch der Fall ist.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, liegen vermutlich Jodid-Hydrojodide des Dibenzalazetons vor. Zum Vergleich seien daher die theoretischen Werte für einige derselben hier angeführt. Es enthält:

	Gesamt-Jod	Jodwasserstoff	Dibenzalazeton	Molekular-Gewicht
1 Dibenzalaz. + J_2	: 52,05 %	— %	47,95 %	488
1 „ + 1 HJ	: 35,08 %	35,36 %	64,64 %	362
1 „ + 2 HJ	: 51,84 %	52,24 %	47,76 %	490
1 „ + 1 HJ + J_2	: 61,85 %	20,78 %	37,99 %	616
2 „ + 1 HJ + J_2	: 44,82 %	15,06 %	55,06 %	850.

Eine Diskussion der erhaltenen analytischen Werte auf Grund dieser Tabelle erfolgt am Schlusse dieses Abschnittes.

II. Versuch.

Ca. $^1/_2$ l einer gesättigten Lösung von Dibenzalazeton in Petroläther wurde etwas längere Zeit, 10 Minuten, mit Jodwasserstoff behandelt und der ausgeschiedene schwarze Körper abfiltriert; das Filtrat war jetzt von violetter Farbe, ein Zeichen dafür, dass im Gegensatz zum Versuch I bereits ein Überschuss von Jodwasserstoff eingeleitet war und der Körper sich infolgedessen zum Teil bereits wieder gelöst hatte. Nach dem Auswaschen mit Petroläther, wobei ebenfalls ein Teil in Lösung geht, wurde getrocknet, gepulvert und titriert:

a) 0,2421 g Substanz gebrauchten 4,42 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 2,26 ccm Baryt, f = 0,12146.

b) 1. 0,1717 g Substanz gebrauchten nach Zufügen von 10 ccm $\frac{n}{10}$ Ag NO_3 3,78 ccm Rhodan, f = 0,10449.

2. 0,0431 g Substanz gebrauchten nach Zufügen von 10 ccm $\frac{n}{10}$ Ag NO_3 8,17 ccm Rhodan, f = 0,10363.

Es wurde also gefunden:

freies Jod	Jodwasserstoff	Gesamt-Jod
23,93 %	14,51 %	44,75 %
		45,20 %.

III. Versuch.

In ca. $^1/_2$ l einer gesättigten Lösung von Dibenzalazeton in Petroläther wurde 8 Minuten Jodwasserstoff eingeleitet und der ausgeschiedene Körper analog Versuch II behandelt:

a) 0,1674 g Substanz gebrauchten 3,64 ccm Thiosulfat, f = 0,10086.

b) 0,1925 g Substanz gebrauchten nach Zufügen von 10 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 3,20 ccm Rhodan, f = 0,10363.

Es wurde also gefunden:

freies Jod	Jodwasserstoff	Gesamt-Jod
27,85 %	—	44,10 %.

IV. Versuch.

Der Körper wurde analog Versuch III nochmals dargestellt und titriert:

a) 0,1376 g Substanz gebrauchten 2,82 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 1,49 ccm Baryt, f = 0,12146.
0,1446 g Substanz gebrauchten 3,17 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 1,45 ccm Baryt, f = 0,12146.

b) 0,1948 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 10 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 3,21 ccm Rhodan, f = 0,10363.
0,0668 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 10 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 7,32 ccm Rhodan, f = 0,10363.

Es wurde also gefunden:

freies Jod	Jodwasserstoff	Gesamt-Jod
26,25 %	16,84 %	43,51 %
28,08 %	15,59 %	45,91 %.

2. Einwirkung von trockenem Jodwasserstoff auf Dibenzalazeton in Eisessiglösung.

Leitet man trockenen Jodwasserstoff in eine Auflösung von Dibenzalazeton in Eisessig, so färbt sich die anfänglich gelbe Lösung allmählich violett und dann immer dunkler rot, ohne dass zunächst ein fester Körper ausgeschieden wird; erst nach einiger Zeit scheidet sich letzterer in schwammiger Form ab und wird nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Eisessig, worin er nicht unerheblich löslich ist, über Chlorcalcium getrocknet. Das dunkelrote Filtrat erstarrte nach kurzer Zeit zu einer grünschwarzen Masse, welche nach einigem Stehen ebenfalls abfiltriert und über Chlorcalcium getrocknet wurde.

Beide Körper wurden analog den aus Petroläther gewonnenen Produkten titriert und ergaben folgende Resultate:

1. Der direkt ausgeschiedene Körper.

a) 0,0647 g Substanz gebrauchten 1,38 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 0,71 ccm Baryt, f = 0,12146.

b) 0,0845 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 10 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 6,78 ccm Rhodan, f = 0,10363.

Es wurde also gefunden:

freies Jod	Jodwasserstoff	Gesamt-Jod
27,32 %	17,06 %	44,70 %.

2. Der aus dem Filtrat gewonnene Körper.

a) 0,1460 g Substanz gebrauchten 3,32 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 1,42 ccm Baryt, f = 0,12146.
0,2008 g Substanz gebrauchten 4,79 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 2,25 ccm Baryt, f = 0,12146.
0,1592 g Substanz gebrauchten 3,75 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 1,59 ccm Baryt, f = 0,12146.

b) 0,1926 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 15 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 7,61 ccm Rhodan, f = 0,10363.

0,2838 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 15 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 4,70 ccm Rhodan, f = 0,10363.

Es wurde also gefunden:

freies Jod	Jodwasserstoff	Gesamt-Jod
29,13 %	15,12 %	46,91 %
30,55 %	17,42 %	45,33 %
30,16 %	15,53 %	

Der ursprünglich während des Einleitens aus der Eisessiglösung ausgeschiedene und der nachträglich aus dem Filtrat gewonnene Körper waren somit identisch. Auch weisen die Analysenzahlen darauf hin, dass der aus Eisessiglösung gewonnene Körper mit dem früher aus Petroläther lösung dargestellten betreffs seiner Zusammensetzung übereinstimmt.

Wegen der schwammigen Beschaffenheit, in der der Körper sich aus Eisessig abscheidet, ist dieses Lösungsmittel jedoch zu seiner Darstellung wenig empfehlenswert. In ähnlicher schwammiger Form scheidet sich der Körper auch ab aus Lösungen von Dibenzalazeton in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform; der Niederschlag ist in dem betreffenden Lösungsmittel jedesmal mit roter Farbe löslich. Beim Chloroform ist die Menge des Niederschlags entsprechend der grossen Löslichkeit des Dibenzalazetons in diesem Lösungsmittel am grössten.

Da nun Dibenzalazeton in Petroläther, woraus sich das Additionsprodukt nicht schwammig abscheidet, sondern in grobkörniger Gestalt leicht und gut gewonnen werden kann, ziemlich schwer löslich ist, so bringt dieses sonst sehr geeignete Lösungsmittel den Übelstand mit sich, dass man zur Erlangung grösserer Mengen des ausgefällten

Körpers mit zu grossen Flüssigkeitsmengen arbeiten muss. Es wurde daher als das praktischste Lösungsmittel bald das Benzol ermittelt, da es sowohl das Dibenzalazeton ziemlich leicht löst, als auch das Additionsprodukt nicht in schwammiger Form, sondern in haarfeinen verfilzten Nadeln abscheidet.

3. Einwirkung von trockenem Jodwasserstoff auf Dibenzalazeton in Benzollösung.

Beim Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in eine Auflösung von Dibenzalazeton in trockenem Benzol finden sich dieselben Verhältnisse wie beim Petroläther, indem auch hier zunächst ein braunrotes Produkt ausgeschieden wird, welches sich alsbald in den bekannten schwarzen Körper umlagert. In allen übrigen sei auf das unter 2 bei Petroläther gesagte verwiesen.

I. Versuch.

In eine Auflösung von Dibenzalazeton in Benzol wurde 10 Minuten Jodwasserstoff eingeleitet, der ausgeschiedene Körper abfiltriert, mit Benzol gewaschen, über Wachs und Paraffin getrocknet und nach der Zersetzung mit wässerigem Alkohol titriert:

a) 0,0632 g Substanz gebrauchten 1,20 ccm Thiosulfat, f = 0,10086.

Nach 4 Tagen:

0,0792 g Substanz gebrauchten 1,74 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 1,05 ccm Baryt, f = 0,12146.

0,0484 g Substanz gebrauchten 1,06 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 0,61 ccm Baryt, f = 0,12146.

b) 0,1522 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 10 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 4,52 ccm Rhodan, f = 0,10363.

0,0828 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 10 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 6,79 ccm Rhodan, f = 0,10363.

c) 0,0854 g Substanz wurden mit wässerigem Alkohol zersetzt, das ausgeschiedene Jod mit schwefliger Säure entfärbt, der abgeschiedene gelbliche Körper abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen; es waren noch vorhanden: 0,0450 g.

Es wurde also gefunden:

freies Jod	Jodwasserstoff	Gesamt-Jod	Rückstand
24,32 %	— %	44,36 %	
		45,46 %	
nach 4 Tagen:			
28,14 %	20,61 %		
28,05 %	19,60 %		52,69 %.

II. Versuch.

2 g Dibenzalazeton wurden in Benzol gelöst, 10 Minuten mit Jodwasserstoff behandelt, der ausgeschiedene schwarze Körper abfiltriert, getrocknet und titriert:

a) 0,1261 g Substanz gebrauchten 2,79 ccm Thiosulfat f = 0,10086, und 1,16 ccm Baryt, f = 0,12146.

b) 0,1436 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 15 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 9,26 ccm Rhodan, f = 0,10363.

c) 0,3830 g Substanz wurden mit Wasser zersetzt, das ausgeschiedene Jod mit schwefliger Säure reduziert, der Rückstand abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zurückgezogen; es waren noch vorhanden: 0,2056 g.

Es wurde also gefunden:

freies Jod	Jodwasserstoff	Gesamt-Jod	Rückstand
28,34 %	14,30 %	47,79 %	53,73 %.

Ein Teil des schwarzen aus Benzol gefällten Körpers, 1 g, wurde mit Wasser und schwefliger Säure behandelt, der Rückstand abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der gelbliche Rückstand wurde behufs genauer Identifizierung zunächst aus Methylalkohol umkristallisiert und zeigte alsdann einen scharfen Schmelzpunkt von 112°; mit konz. Schwefelsäure gibt er eine tieforangerote Färbung und mit einer Lösung von Brom in Chloroform ein weisses Tetrabromid vom Schmelzpunkt 213°. Eine abgewogene Menge des gelben Rückstandes wurde ferner behufs Bestimmung etwa vorhandenen nach der Art B gebundenen Jods mit Alkohol, Wasser und etwas festem Natriumhydroxyd mehrere Male auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser aufgenommen und filtriert; das Filtrat gibt jedoch auf Zusatz von Silbernitrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keinen Niederschlag. Der ursprüngliche Körper ist also frei von Jod und besteht somit ohne jeden Zweifel aus zurückgebildetem reinen Dibenzalazeton.

Da bei der Zersetzung des schwarzen Additionsproduktes mit wässerigem Alkohol stets freies Jod abgeschieden wird, welches unter Bildung von Reduktionsprodukten des Dibenzalazetons entstanden ist, wurde zunächst das violette Filtrat des aus Benzol gefällten Körpers auf die Anwesenheit derartiger Verbindungen untersucht. Zu diesem Zwecke wurde es im Vakuumexsikkator eingeengt, wobei eine geringe Menge gelblichweisser, durch Jod verunreinigter Kristalle hinterblieben, welche unter Zusatz von etwas schwefliger Säure zur Entfernung des beigemengten Jods aus wässerigem Methylalkohol umkristallisiert wurden. Gelbe Kristalle, Sm. P. 112°, lösen sich in konz. Schwefelsäure mit tieforangeroter Farbe, geben in Chloroform gelöst mit Brom ein weisses Tetrabromid; es ist also noch unverändertes Dibenzalazeton.

Ferner wurde das Filtrat von dem mit Wasser und schwefliger Säure zersetzten schwarzen, aus Benzol gefällten Additionsprodukt auf das sorgfältigste auf dem Wasserbade

zur Trockne gebracht; es hinterblieb jedoch kein nennenswerter Rückstand. Es konnte mithin irgend ein Reduktionsprodukt, welches die Anwesenheit des freien Jods erklärt hätte, nicht aufgefunden werden.

Der schwarze Körper aus Benzol schmilzt unscharf zwischen 140° und 145° und wird von Schwefelkohlenstoff wenig gelöst; der Schwefelkohlenstoff nimmt aber allmählich beim Stehen die violette Farbe des Jods an. Chloroform löst den schwarzen Körper mit gelbroter bis roter Farbe, welche von der des Jods in Chloroform wesentlich verschieden ist. Unter dem Mikroskop sieht man, dass der Körper aus ganz feinen verfilzten Nadeln besteht.

Zum Schluss sei über die vermutliche Zusammensetzung des schwarzen Produktes aus Jodwasserstoff und Dibenzalazeton auf Grund der erhaltenen analytischen Werte folgendes gesagt:

Nimmt man zunächst aus sämtlichen durch Titration gewonnenen Prozentzahlen das Mittel, so erhält man folgende Durchschnittswerte:

Gesamt-Jod: . . . . . 45,59 %
Jodwasserstoff: . . . . . 17,36 %
Rückstand (Dibenzalazeton): 53,21 %.

Von den auf Seite 18 in ihrer prozentischen Zusammensetzung angegebenen Jodid-Hydrojodiden des Dibenzalazetons kommt obigen Werten nur eine Verbindung ziemlich nahe, nämlich der dort zuletzt aufgeführte Körper

$$2 \text{ Dibenzalazeton} + 1 \text{ HJ} + J_2$$

von folgender Zusammensetzung:

Gesamt-Jod: . . . . . 44,82 %
Jodwasserstoff: . . . . . 15,06 %
Dibenzalazeton: . . . . 55,06 %.

Beim Vergleichen sieht man, dass die gefundenen Werte folgendermassen von den letzteren abweichen:

Gesamt-Jod: . . . . . : 0,77 %
Jodwasserstoff: . . . . + 2,30 %
Dibenzalazeton: . . . — 1,85 %.

Hiernach wäre der gefundene schwarze Körper noch mit ca. 2 % Jodwasserstoff verunreinigt gewesen, was zur Folge hatte, dass auch die Analysenzahlen für Gesamt-Jod um ein geringes zu hoch gefunden wurden, während der Prozentgehalt an Dibenzalazeton dadurch etwas herabgedrückt wurde. Berücksichtigt man dann noch, dass der Körper stets als Rohprodukt zur Analyse gebracht werden musste, da eine vorherige Reinigung seiner Leichtzersetzlichkeit wegen unmöglich war, so werden hierdurch die Abweichungen der einzelnen analytischen Ergebnisse untereinander genügend erklärt, sodass man zum Schluss wohl sagen darf, dass die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung eines Körpers von der Zusammensetzung

$$2 \text{ Dibenzalazeton} + 1 \text{ HJ} + J_2$$

bei der Einwirkung von trockenem Jodwasserstoff auf Dibenzalazeton eine ziemlich bedeutende ist.

IV. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Dianisalazeton.

Als beste Methode zur Darstellung von p-Dianisalazeton ergab sich die folgende:

100 g Anisaldehyd und 22 g Azeton werden mit Weingeist bis zur Lösung versetzt und dann 100 g 20 %ige Kalilauge hinzugefügt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich sehr bald in kristallinischer Form ab, wird nach einigen Stunden abgesaugt, mit Wasser bis zur Entfernung der alkalischen Reaktion gewaschen, auf Ton getrocknet und eventuell mehrere Male aus Essigester umkristallisiert. Sm. P. des reinen Produktes 129—30° u. Z.

Einwirkung von trockenem Jodwasserstoff auf Dianisalazeton.

Beim Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in eine Lösung von Dianisalazeton wird ebenfalls zuerst ein gefärbter Körper von rotbrauner Farbe abgeschieden, welcher sich sogleich analog dem Dibenzalazeton in das schwarze Endprodukt umlagert. Im übrigen sind die Verhältnisse dieselben wie beim Dibenzalazeton und kann hier auf das dort Gesagte verwiesen werden.

I. Versuch.

0,5 g Dianisalazeton wurden in Benzol gelöst und kurze Zeit mit Jodwasserstoff behandelt; das ausgeschiedene schwarze Additionsprodukt wurde abfiltriert, mit Benzol gewaschen, über Wachs und Paraffin getrocknet, mit wässerigem Alkohol zersetzt und titriert.

a) 0,0767 g Substanz gebrauchten 0,86 ccm Baryt, f = 0,12146.
0,0948 g Substanz gebrauchten 1,20 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 1,40 ccm Baryt, f = 0,12146.

b) 0,0730 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 15 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 12,40 ccm Rhodan, f = 0,10363.

c) 0,1379 g Substanz wurden mit wässerigem Alkohol zersetzt, das ausgeschiedene Jod mit schwefliger Säure reduziert, der Rückstand abfiltriert, mit Wasser gewaschen und gewogen; es waren noch vorhanden: 0,0836 g.

Es wurden also gefunden:

freies Jod	Jodwasserstoff	Gesamt-Jod	Rückstand
16,21 %	17,43 %		
	22,96 %	37,40 %	60,62 %.

Ferner wurden 0,1243 g Substanz in Chloroform gelöst, worin sie mit rotvioletter Farbe löslich ist, und mit 10 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, ausgeschüttelt; es trat Entfärbung

ein. Das unverbrauchte Thiosulfat wurde mit Jod zurücktitriert. Auf diese Weise wurde gefunden, dass die Chloroformlösung von 0,1243 g Substanz 16,49 % freies Jod enthielt, was mit dem direkt gefundenem Wert (16,21 %) übereinstimmt.

II. Versuch.

Es wurde nochmals eine grössere Menge des Körpers in Benzollösung dargestellt, analog Versuch I, und titriert.

a) 0,0566 g Substanz gebrauchten 0,74 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 0,70 ccm Baryt, f = 0,12146.
0,2012 g Substanz gebrauchten 2,40 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 1,82 ccm Baryt, f = 0,12146.
0,1017 g Substanz gebrauchten 1,68 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 0,91 ccm Baryt, f = 0,12146.

b) 0,1169 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 15 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 10,92 ccm Rhodan, f = 0,10363.
0,1243 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 15 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 10,57 ccm Rhodan, f = 0,10363.
0,0719 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 15 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 12,20 ccm Rhodan, f = 0,10363.

Es wurden also gefunden:

freies Jod	Jodwasserstoff	Gesamt-Jod
16,75 %	19,23 %	40,09 %
15,28 %	14,06 %	41,38 %
21,16 %	14,07 %	41,68 %.

Beim Dianisalazeton liegen die Verhältnisse augenscheinlich, ganz ähnlich wie beim Dibenzalazeton, indem auch hier ein Jodid-Hydrojodid von der Zusammensetzung (2 Dianisalazeton + 1 HJ + J_2) sich zu bilden scheint, welches

theoretisch 39,28 % Gesamt-Jod und 60,62 % Dianisalazeton enthalten muss. Berechnet man wieder aus den für Gesamt-Jod durch Titration gefundenen Werten das Mittel, so erhält man 40,14 %, welche Zahl unter Berücksichtigung der beim Dibenzalazeton dargelegten und hier natürlich ebenfalls geltenden Verhältnisse mit der theoretisch erforderlichen (39,28 %) genügend übereinstimmt. Der bei der Zersetzung mit wässerigem Alkohol bleibende Rückstand (Dianisalazeton) stimmt sogar mit der theoretisch erforderlichen Menge (60,62 %) genau überein.

Wir kommen also auch hier zu dem Schlusse, dass bei der Einwirkung von trockenem Jodwasserstoff auf Dianisalazeton ebenfalls ein Jodid-Hydrojodid von der wahrscheinlichen Zusammensetzung (2 Dianisalazeton + HJ + J_2) entsteht, welches bei der Zersetzung mit wässerigem Alkohol sofort in Dianisalazeton und unter sich wechselnde Mengen von Jod und Jodwasserstoff zerfällt, die jedoch zusammen stets die erforderliche Menge Gesamt-Jod ergeben.

V. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Anisalazetophenon.

1. Darstellung von Anisalazetophenon.

90 g Azetophenon und 112 g Anisaldehyd werden in 900 g Weingeist gelöst und mit 90 g 10 %iger Natronlauge versetzt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich in kristallinischer Form ab und stellt in reinem Zustande einen in gelben Nadeln kristallisierenden Körper vom Sm. P. 77 bis 78° dar.

2. Einwirkung von trockenem Jodwasserstoff auf Anisalazetophenon.

Als geeignetstes Lösungsmittel für die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Anisalazetophenon erwies sich der Petrol-

äther, welcher infolgedessen ausschliesslich zur Anwendung gelangte. Auch hier scheidet sich zuerst ein roter Körper aus, welcher bei weiterem Einleiten schwarz wird; überhaupt verhält sich das Keton bei der Behandlung mit Jodwasserstoff ganz analog den beiden im Vorhergehenden besprochenen Ketonen.

Versuche.

Der Körper wurde wiederholt in petrolätherischer Lösung dargestellt, abfiltriert, mit Petroläther ausgewaschen, über Wachs und Paraffin getrocknet und nach der Zersetzung mit wässerigem Alkohol titriert.

a) 1. 0,0607 g Substanz gebrauchten 1,13 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 0,98 ccm Baryt, f = 0,12146.
0,0752 g Substanz gebrauchten 1,38 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 1,14 ccm Baryt, f = 0,12146.

2. 0,0610 g Substanz gebrauchten 1,07 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 0,78 ccm Baryt, f = 0,12146.
0,1083 g Substanz gebrauchten 2,00 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 1,40 ccm Baryt, f = 0,12146.

3. 0,1070 g Substanz gebrauchten 2,20 ccm Thiosulfat, f = 0,10086, und 1,34 ccm Baryt, f = 0,12146.

b) 1. 0,0710 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 15 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 11,90 ccm Rhodan, f = 0,10363.
0,1618 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 15 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 8,40 ccm Rhodan, f = 0,10363.

2. 0,0718 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 15 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 11,93 ccm Rhodan, f = 0,10363.
   0,0575 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 15 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 12,40 ccm Rhodan, f = 0,10363.
3. 0,0980 g Substanz gebrauchten nach dem Zufügen von 15 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ 11,00 ccm Rhodan, f = 0,10363.

c) 1. 0,2532 g Substanz wurde mit wässerigem Alkohol zersetzt, das ausgeschienene Jod mit schwefliger Säure reduziert, der Rückstand abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zurückgewogen; es waren noch vorhanden: 0,1375 g.
2. 0,3488 g Substanz gaben ebenso behandelt 0,1640 g Rückstand.
3. 0,1408 g Substanz gaben ebenso behandelt 0,0666 g Rückstand.

Es wurden also erhalten:

	freies Jod	Jodwasserstoff	Gesamt-Jod	Rückstand
1.	23,85 %	25,10 %	47,76 %	
	23,51 %	23,57 %	49,91 %	54,31 %
2.	22,47 %	19,88 %	46,70 %	
	23,65 %	20,10 %	47,49 %	47,56 %
3.	26,34 %	19,47 %	46,65 %	47,30 %.

1., 2. und 3. wurden getrennt dargestellt!

Beim Anisalazetophenon lässt sich auf Grund der gewonnenen Zahlen eine Vermutung über die Zusammensetzung des hier wahrscheinlich ebenfalls gebildeten Jodid-Hydrojodids kaum aussprechen. Am meisten würde den hier aus den Analysen sich ergebenden Durchschnittswerten von 21,62 % HJ, 47,72 % Gesamt-Jod und 49,72 % Rückstand

(Anisalazetophenon) noch eine Verbindung von der Zusammensetzung (3 Anisalazetophenon + 2 HJ + J_2) entsprechen, welche theoretisch 20,92 % HJ, 41,51 % Gesamt-Jod und 58,33 % Anisalazetophenon enthält. Der Körper wäre dann bei der Analye durchschnittlich mit 6 % Jod verunreinigt gewesen, was auch der Grund dafür sein könnte, dass der bei der Zersetzung mit wässerigem Alkohol für zurückgebildetes Anisalazetophenon gefundene Wert so tief unter dem theoretisch erforderlichem liegt.

B. Addition von Halogenen an Dibenzalazeton.

I. Addition von Chlor.

II. Versuche zur Addition von Jod.

Addition von Halogenen an Dibenzalazeton.

Von den Additionsprodukten der Halogene an Dibenzalazeton waren bisher nur das Di- und Tetrabromid bekannt, welche zuerst von Claisen[1]) und von Grocbel[2]) erwähnt werden. Meine Aufgabe sollte es daher sein, Chlor- und wenn möglich auch Jodadditionsprodukte dieses Körpers darzustellen.

I. Tetrachlorid des Dibenzalazetons.

4 g Dibenzalazeton werden in 20 g Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und trockenes Chlor eingeleitet; es tritt alsbald Lösung ein und bei längerem Einleiten bei Eiskühlung erstarrt die ganze Masse zu einem Kristallbrei. Derselbe wird abgesaugt und auf Ton abgepresst, besitzt anfänglich infolge beigemengten Tetrachlorkohlenstoffs klebrige Konsistenz, trocknet aber dann schliesslich zu einer harten körnigen Masse von weissgelblicher Farbe. Eine Probe aus Weingeist umkristallisiert ist rein weiss. Zum Umkristallisieren des Additionsproduktes eignet sich am besten Eisessig; auch in Benzol ist es leicht löslich und scheidet sich aus demselben beim Abdunsten in feinen langen, zu dichten Büscheln vereinigten Nadeln ab.

1) A. 223,142; B. 14,2461.
2) B. 36,1498.

Die Gesamtmenge wurde dreimal aus Eisessig umkristallisiert, woraus sich der Körper ebenfalls in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln abscheidet, welche sich jedoch bald zu grösseren flockigen Komplexen vereinigen und dann selbst unter dem Mikroskop nur noch schwierig als Kristalle zu erkennen sind.

2 Proben der so gereinigten Substanz, welche jetzt einen konstanten Schmelzpunkt von 138—139° zeigte, wurden mit Alkohol und reinem Natriumhydroxyd auf dem Wasserbade in glasierten Porzellangefässen 2—3 mal eingedampft und nach völligem Verjagen des Weingeistes mit Wasser aufgenommen. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure wurde alsdann von den harzigen organischen Substanzen abfiltriert, die Filtrate auf 1000 resp. 500 ccm aufgefüllt und der Chlorgehalt durch Titration mit Rhodanammonium nach Zusatz von überschüssigem Silbernitrat bestimmt.

I. Angewandte Substanz : 0,1242 g; aufgefüllt auf 1000 ccm; davon verbrauchten je 200 ccm nach Zusatz von 10 ccm $AgNO_3$, f = 0,1015, 6,32 und 6,30 ccm Rhodan, f = 0,11905, im Mittel also 6,31 ccm Rhodan.

II. Angewandte Substanz: 0,2458 g; aufgefüllt auf 500 ccm; davon verbrauchten je 100 ccm nach Zufügen von 10 ccm $AgNO_3$, f = 0,1034, 4,30 und 4,32 ccm, im Mittel also 4,31 ccm Rhodan, f = 0,11905.

Berechnet für $C_{17}H_{14}OCl_4$: 37,77 % Cl
Gefunden . . . . . I. : 37,60 % Cl
II. : 37,55 % Cl.

Molekulargewichtsbestimmung:

1. 0,2033 g Substanz gaben in 17,9453 g Benzol gelöst eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,162°.

2. 0,3994 g Substanz gaben in 17,9453 g Benzol gelöst eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,312°.

Molekular-Gewicht:

Berechnet für $C_{17} H_{14} O Cl_4$: 376
Gefunden . . . . . I. : 350
II. : 357.

II. Versuche der Addition von Jod an Dibenzalazeton.

Schon Liebermann und Sachse[1]) weisen in ihrer Abhandlung über die Darstellung von Dijodzimmtsäure aus Phenylpropiolsäure darauf hin, dass es ihnen nicht möglich war, selbst unter Anwendung von Eisenjodür als Katalysator, Jod an ungesättigte Verbindungen mit doppelt gebundenem Kohlenstoff C : C anzulagern. Es scheint also, dass Jod unter diesen Bedingungen, während es mit dreifach[2]) gebundenem Kohlenstoff C ⋮ C, wenn auch nur schwierig und nur unter Anwendung von Katalysatoren, sich noch verbindet, mit doppelten Kohlenstoffbindungen nicht mehr reagiert. Dies wird auch durch meine Versuche der Anlagerung von Jod an Dibenzalazeton, die im folgenden kurz beschrieben werden sollen, bestätigt; denn es war mir nicht möglich, irgend ein Jodadditionsprodukt dieses Körpers mit doppelter Bindung zu gewinnen.

I. Versuch.

2,5 g Dibenzalazeton und 5 g Jod wurden in 300 g Chloroform gelöst und unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Am folgenden Tage war noch keine sichtbare Entfärbung eingetreten. Um festzustellen, ob vielleicht eine gewisse Menge Jod im Laufe der Zeit addiert würde,

1) B. 24,2588; 24,4113.
2) B. 24,4113.

wurde in je 10 ccm des Gemisches in grösseren Zwischenräumen die jeweils noch vorhandene Jodmenge mit Thiosulfat bestimmt.

10 ccm erforderten 1 Tag nach der Mischung 17,20 ccm Thiosulfat, f = 0,9844.

10 ccm erforderten 2 Tage nach der Mischung 17,22 ccm Thiosulfat, f = 0,9844.

10 ccm erforderten 5 Tage nach der Mischung 17,21 ccm Thiosulfat, f = 0,9844.

Es hatte also nach Verlauf von 5 Tagen keine Addition stattgefunden.

Als auffallend sei noch der Umstand erwähnt, dass die Lösung des Dibenzalazetons und des Jods gleich nach der Mischung eine braune statt der roten Jodfarbe annimmt, ein Umstand, der auch von Liebermann und Sachse[1]) beobachtet wurde.

50 ccm der Lösung, nach 6 Tagen im Exsikkator abgedunstet, hinterlassen unverändertes Dibenzalazeton und Jod.

II. Versuch.

2 g Jod und 1 g Dibenzalazeton wurden in Chloroform gelöst und im Messkolben auf 200 ccm aufgefüllt. Am 10. und am 11. Tage nach der Mischung wurde in je 25 ccm mit Thiosulfat die noch vorhandene Jodmenge bestimmt.

25 ccm gebrauchten nach 10 Tagen 17,47 ccm Thiosulfat, f = 0,1057.

25 ccm gebrauchten nach 11 Tagen 17,50 ccm Thiosulfat, f = 0,1057.

Berechnet man die Jodmenge, so erhält man 1,880 g; da die ursprünglich angewandten 2 g nur roh auf der gewöhnlichen Wage abgewogen waren, kann man also sagen, dass eine nennenswerte Addition nicht stattgefunden hatte. Die Lösung war auch weder entfärbt, noch hatte sich ein fester Körper aus ihr abgeschieden.

1) B. 24,4113.

III. Versuch.

2 g Jod und 1 g Dibenzalazeton wurden in wasserfreiem Benzol gelöst und im Messkolben auf 200 ccm aufgefüllt. Nach 10 und 11 Tagen wurde ebenfalls analog Versuch II die noch vorhandene Jodmenge bestimmt.

25 ccm Lösung gebrauchten nach 10 Tagen 14,81 ccm Thiosulfat, f = 0,1057.

25 ccm Lösung gebrauchten nach 11 Tagen 14,80 ccm Thiosulfat, f = 0,1057.

Berechnet man wieder die Jodmenge, so erhält man 1,987 g; es hatte also ebenfalls keine nennenswerte Addition stattgefunden. Auch hatte sich die Lösung weder entfärbt, noch war ein fester Körper aus ihr abgeschieden; nur hatte sie ebenfalls auffallenderweise statt der roten eine braune Farbe angenommen.

C. Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Bromadditionsprodukte des Dibenzalazetons.

I. Einleitung.

II. Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibenzalazetondibromid.
   a) Einwirkung von 1 Mol Äthylat,
   b) Einwirkung von 2 Mol Äthylat.

III. Einwirkung von Natriumäthylat resp. alkoholischer Kalilauge auf Dibenzalazetontetrabromid (Darstellung von Diphenylpyron).
   a) Einwirkung von 2 Mol alkoholischer Kalilauge,
   b) Einwirkung von 4 Mol alkoholischer Kalilauge.
      1. Spaltung des aus Dibenzalazetontetrabromid mit 4 Mol alkoholischer Kalilange erhaltenen Öles.
         α) im Bombenrohr,
         β) mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade,
         γ) mit Salzsäure am Rückflusskühler.
      2. Reindarstellung und Eigenschaften des Diphenylpyrons.
      3. Darstellung des Diphenylpyrons nach Feist.
      4. Versuche, das aus Dibenzalazetontetrabromid erhaltene Öl auf andere Weise zu spalten.

IV. Versuche zur direkten Gewinnung von Diphenylpyron aus Dibenzalazetontetrabromid.
   a) mit wässeriger Salzsäure im Bombenrohr,
   b) mit alkoholischer Salzsäure im Bombenrohr,
   c) mit alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr,
   d) mit Diäthylanilin am Rückflusskühler,
   e) durch Erhitzen im Vakuum.

I. Einleitung.

Bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist die Anlagerung von Halogenen besonders von Brom an ungesättigte Verbindungen und darauf folgende Abspaltung von Halogenwasserstoff eine allbekannte Methode, um von den Olefinen zu den Azetylenen zu gelangen, oder allgemeiner ausgedrückt, um aus Körpern mit doppelter Kohlenstoffbindung solche mit dreifach gebundenem Kohlenstoff zu erhalten. In neuerer Zeit hat man diese beiden Reaktionen auch auf ungesättigte aromatische Ketone anzuwenden versucht, und es ist interessant, zu sehen, dass es hier nur selten gelingt, direkt zu Azetylenderivaten zu gelangen, da meistenteils ätherartige Anlagerungsprodukte des als Lösungsmittel verwandten Alkohols erhalten werden. Freilich erkannte man hier erst durch eingehende Studien, dass es sich wirklich um Anlagerungsprodukte des aus der alkoholischen Kalilauge stammenden Alkohols an die freiwerdenden Kohlenstoffbindungen handelte, während man zuerst nur eine Anlagerung von Wasser, d. h. also die Bildung von hydroxylhaltigen Körpern, sogenannten Ketoënolen, gefunden haben wollte. So behauptete Wislicenus[1]) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das durch Addition von 2 Mol Brom an Benzalazetophenon entstandene Dibromid eine Verbindung $C_{15}H_{12}O_2$ von der Konstitution

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - CO - C_6H_5,$$

1) A. 308,241; 308,219; C. 99, II, 938.

also ein Enol erhalten zu haben, während nach den in neuester Zeit veröffentlichten Arbeiten von Ruhemann[1]) in Wirklichkeit bei dieser Reaktion ein Körper von der Formel

$$C_{17}H_{16}O_2 \text{ oder } C_6H_5 - \underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C} = CH - CO - C_6H_5,$$

also ein Additionsprodukt von Äthylalkohol an die durch Abspaltung von Bromwasserstoff freiwerdende Bindung entstanden war, welchen Ruhemann als Dibenzoylmethanäthyläther bezeichnet.

Die Richtigkeit seiner Ansicht weist Ruhemann unter anderem dadurch nach, dass er das entstandene Öl mit konz. Salzsäure im Bombenrohr erhitzt, wobei Azetophenon, Benzoesäure und Chloräthyl entsteht entsprechend folgender Gleichung:

$$C_6H_5 - \underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C} = CH \cdot CO \cdot C_6H_5 + HCl + H_2O$$

$$C_6H_5COCH_3 + C_6H_5COOH + C_2H_5Cl.$$

Besonders die Bildung von Chloräthyl, welches beim Öffnen des Rohres als mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas entweicht, deutet auf die Anwesenheit des Äthoxyls hin.

Ferner hat dann Paul Groebel[2]) gefunden, dass bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das durch Addition von 2 Mol Brom an Dibenzalazeton entstandene Dibromid ein Keton gebildet wird in Form eines bräunlichen Öles und Kristallen, welche nach wenigen Tagen im Exsikkator oder auch beim Abpressen auf dem Tonteller zerfliessen. Derselbe gibt aber über die Anwesenheit von Äthoxylen in dem Öl nichts weiter an, sondern bemerkt nur, dass sein Produkt weit niedriger schmilzt, als das Enol

1) Proc. Chem. Soc. 20,48—49; Journ. Chem. Soc. 85,456—67.
2) B. 36, 2, 1498.

$C_{17}H_{14}O_2$, welches Schrödter[1]) auf gleichem Wege aus demselben Körper erhalten haben will.

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurden von mir nun zunächst die kurzen Versuche Groebels eingehender wiederholt und hierbei festgestellt, dass die Theorie von Schrödter offenbar falsch ist, da die entstandenen Öle wirkliche Anlagerungsprodukte des Alkohols an die freigewordenen Kohlenstoffbindungen sind, wie Groebel richtig angibt.

Meine Hauptaufgabe bestand darin, die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Dibenzalazetontetrabromid eingehend zu studieren und die Konstitution der dabei entstehenden Körper durch Spaltung und Überführung in bekannte Derivate festzulegen. Zu diesem Zwecke liess ich zunächst 2 Mol Natriumäthylat oder 2 Mol alkoholischer Kalilauge, welche sich in ihrer Wirkung vollständig gleichkommen, auf Dibenzalazetontetrabromid in alkoholischer Lösung einwirken. Man erhielt bei dieser Reaktion stets die Hälfte des Tetrabromids unverändert zurück, da der in Reaktion tretende Teil sogleich alle 4 Bromatome des Ketons abspaltet. Deshalb wurden 4 Mol Natriumäthylat angewendet, wobei ein mit dem bei der Behandlung mit 2 Mol Kalilauge entstandenem vollständig identisches Öl erhalten wurde. Dasselbe müsste nach Wislicenus[2]) die Konstitution

$$C_6H_5-C(OH)=CH\cdot CO\cdot CH=C(OH)-C_6H_5$$

besitzen, während nach Ruhemann[3]) — Groebel[4]) seine Zusammensetzung

$$C_6H_5-C(OC_2H_5)=CH\cdot CO\cdot CH=C(OC_2H_5)-C_6H_5$$

1) A. 308,241.
2) A. 308,241.
3) Proc. Chem. Soc. 20,48—49; Journ. Chem Soc. 85,456—67.
4) B. 36,2, 1498.

sein würde. Durch die Spaltung des Öles mit konz. Salzsäure nach Ruhemann wurde jedoch die Anwesenheit der Äthoxyle durch die Bildung von Chloräthyl nachgewiesen, sodass nur die zweite Formel als die richtige anzusehen ist.

Bei dieser Reaktion zeigte sich ferner, dass zwar die Äthoxyle abgespalten werden, mit anderen Worten das Öl also verseift wird, dass hierbei jedoch nicht wie bei dem von Ruhemann aus Benzalazetophenon gewonnenem Dibenzoylmethanäthyläther der bei der Verseifung entstehende hydroxylhaltige Körper vollständig in seine einzelnen Bestandteile zerfällt, dass vielmehr — ein äusserst interessanter Vorgang — das intermediär entstehende Enol unter Wasserabspaltung in ein Pyronderivat übergeht, dass also eine intramolekulare Ringschliessung durch Sauerstoff stattfindet. Das entsprechende Diphenylpyron scheidet sich in flockiger Form ab und konnte nach dem Umkristallisieren durch die Übereinstimmung in allen seinen Eigenschaften mit dem von Feist auf anderem Wege dargestellten Diphenylpyron identifiziert werden.

Die Reaktion lässt sich durch folgende Formeln veranschaulichen:

1. $C_6H_5 \cdot CH(Br) \cdot CH(Br) \cdot CO \cdot CH(Br) \cdot CH(Br) \cdot C_6H_5$

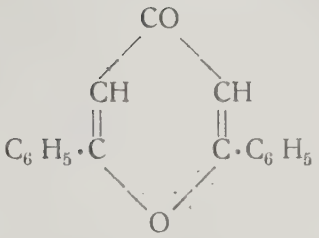
2a. $C_6H_5 \cdot C(Br) : CH \cdot CO \cdot CH : C(Br) \cdot C_6H_5$

2b. $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO \cdot CH : C(OC_2H_5) \cdot C_6H_5$

3a. $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$

3b. $C_6H_5 \cdot C : CH \cdot CO : CH \cdot C \cdot C_6H_5$ (O)

oder



Die Reaktionen 2a und 2b finden zu gleicher Zeit statt, der 2-Bromkörper kann infolgedessen nicht isoliert werden; ebenso verlaufen Reaktion 3a und 3b stets gleichzeitig.

Zum Schlusse möge noch auf die im praktischen Teil ebenfalls ausführlicher beschriebenen Versuche, das aus Dibenzalazetontetrabromid erhaltene Öl noch in anderer Weise zu spalten, sowie auf die ebenfalls dort mitgeteilten Untersuchungen behufs direkter Gewinnung von Diphenylpyron aus Dibenzalazetontetrabromid kurz hingewiesen werden.

II. Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibenzalazetondibromid.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, hat schon Paul Groebel[1]) sich mit der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Dibenzalazetondibromid beschäftigt. Derselbe schreibt darüber folgendes:

„Man löst 15 g Dibromid in 300 ccm kochendem Alkohol und lässt, ohne weiter zu erwärmen, die berechnete Menge alkoholischer Kalilauge zur heissen Lösung zutropfen. Die milchige Flüssigkeit wird klar und nimmt eine hellgrüne Färbung an, während sich am Boden KBr ausscheidet. Gegen Ende der Reaktion

1) B. 36,2, 1498.

bräunt sich die Lösung. Hierauf lässt man den Alkohol verdunsten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und schüttelt mit Äther. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers im Vakuum erhält man ein bräunliches Öl und Kristalle, die nach wenigen Tagen im Exsikkator oder beim Abpressen auf dem Tonteller zerfliessen."

Es war nun zunächst meine Aufgabe, diese kurzen Angaben von Groebel durch eingehende Versuche weiter auszubauen, zu welchem Zwecke das Dibromid in verschiedener Weise der Einwirkung von Natriumäthylat ausgesetzt wurde, welches in seiner Wirkung der alkoholischen Kalilauge gleichkommt.

a) Einwirkung von 1 Mol Natriumäthylat auf Dibenzalazetondibromid.

1,97 g reines nach Angabe von Groebel[1]) gewonnenes Dibromid vom Sm. P. 163° wurden in 300 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und zu der warmen Flüssigkeit eine farblose alkoholische Lösung von 1 Mol Natriumäthylat allmählich hinzugefügt. Die anfangs farblose Lösung färbt sich gelbgrün, während die Reaktion neutral bleibt. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt neben unverändertem Dibromid und Kristallen von Na Br ein gelber öliger Körper, welcher mit dem bei der Einwirkung von 2 Mol Natriumäthylat auf Dibenzalazetondibromid gewonnenem Öl identisch ist, da sogleich beide Brom-Atome durch Natriumäthylat abgespalten werden.

b) Einwirkung von 2 Mol Natriumäthylat auf Dibenzalazetondibromid.

Die Versuche wurden in verschiedener Weise variiert, einmal wurde in absolut alkoholischer Lösung gearbeitet,

1) B. 36,2, 1498.

ein anderes Mal unter Zusatz von 10% Wasser, einmal wurde mit Natriumäthylat genau neutralisiert, dann wieder ein Überschuss angewandt, schliesslich wurden noch der Grad und die Dauer des Erhitzens während des Zusatzes von Natriumäthylat, sowie die Schnelligkeit dieses Zusatzes selbst verändert. Da sich in allen Fällen als Endprodukt derselbe Körper bildet, sei hier nur auf alle diese Versuche hingewiesen mit dem Bemerken, dass durch diese Variationen die Reaktion nicht wesentlich beeinflusst wird und als beste Methode zur Darstellung des Endproduktes nur die folgende eingehender besprochen. Man suspendiert 7,88 g (oder eine äquivalente Menge) Dibenzalazetondibromid in 200 ccm absolutem Alkohol, erhitzt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden und lässt zu der nahezu farblosen Flüssigkeit durch einen Tropftrichter tropfenweise 2 Mol Natriumäthylat hinzutropfen, wobei das Keton allmählich in Lösung geht, prüft die Reaktion und setzt, falls dieselbe noch neutral ist, weiter Natriumäthylat bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich während der Reaktion allmählich grünlich, dann immer dunkler und schliesslich weinrot. Man setzt das Kochen am Rückflusskühler noch kurze Zeit fort, filtriert und destilliert den Alkohol im Wasserbade ab, dem man zweckmässig eine Hand voll Kochsalz zusetzt; vorher kann man den geringen Überschuss an Alkali mit ein paar Tropfen Essigsäure neutralisieren. Als Rückstand hinterbleibt ein rotbraunes Öl, vermischt mit Kristallen von Bromnatrium. Das Öl wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zur vollständigen Entfernung des Bromnatriums mehrmals mit Wasser gewaschen, über Chlorkalzium getrocknet und im Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure verdunstet. Als Endprodukt erhält man auf diese Weise ein gelbrotes, manchmal auch rotbraunes Öl von folgenden Eigenschaften:

1. Farbe gelbrot bis rotbraun, syrupartige Konsistenz.
2. Färbung mit konz. Schwefelsäure blutrot.

3. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine oder nur allmählich braunschwarze Färbung.
4. Mit alkoholischer Kupferazetatlösung entsteht keine Färbung.
5. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

III. Einwirkung von Natriumäthylat resp. alkoholischer Kalilauge auf Dibenzalazetontetrabromid.

(Darstellung von Diphenylpyron.)

Bromierung des Dibenzalazetons.

Man versetzt das Keton in chloroformischer Lösung allmählich mit 4 Atomen Brom, kühlt anfangs durch Einstellen in kaltes Wasser und unterstützt das Ende der Reaktion durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Lösung entfärbt sich sehr bald und scheidet das Tetrabromid in weissen Nädelchen ab, welche an der Pumpe abgesaugt und mit wenig Chloroform gewaschen werden. Da das Tetrabromid in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist, reinigt man es durch Auskochen mit siedendem Äther am Rückflusskühler, schnelles Absaugen an der Pumpe und Nachwaschen mit Äther, bis der Rückstand rein weiss ist und bei 208—11° unter Zersetzung schmilzt.

a) Einwirkung von 2 Mol Natriumäthylat resp. alkoholischer Kalilauge auf Dibenzalazetontetrabromid.

5,54 g Dibenzalazetontetrabromid werden in 200 ccm absolutem Alkohol suspendiert, auf dem Wasserbade zum Kochen erhitzt und während des Kochens allmählich 2 Mol Natriumäthylat hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich gelbgrün und ein Teil des Tetrabromid bleibt ungelöst; die

Reaktion ist neutral. Nachdem das Gemisch noch ca. $^1/_2$ Stunde im Sieden erhalten war, wurde vom Ungelösten abfiltriert und der Alkohol verdunstet. Der Rückstand, bestehend aus Kristallen und einem gelblichen Öl, wurde zunächst mit Wasser behandelt, wobei das bei der Reaktion entstandene Bromnatrium in Lösung geht. Doch blieb ausser dem Öl noch ein anderer in Wasser unlöslicher kristallinischer Rückstand, welcher auch bei der Auflösung des Öles in Äther ungelöst zurückblieb und sich als unverändertes Tetrabromid erwies.

b) Einwirkung von 4 Mol Natriumäthylat resp. alkoholischer Kalilauge auf Dibenzalazetontetrabromid.

Es wurde nur noch anfänglich mit Natriumäthylat gearbeitet, während bei sämtlichen weiteren Versuchen alkoholische Kalilauge zur Verwendung gelangte.

Wie beim Dibromid wurden auch hier die Versuche in verschiedener Weise variiert und so als beste Arbeitsmethode zur Darstellung des Öles die folgende gefunden: 55,4 g Dibenzalazetontetrabromid werden in 500 ccm Alkohol suspendiert, im Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und während des Siedens durch einen aufgesetzten Hahntrichter nach und nach 4 Mol alkoholischer Kalilauge hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich rot und es scheidet sich Bromkalium aus, während das Tetrabromid in Lösung geht. Man erhitzt ca. 1 Stunde am Rückflusskühler und prüft nach Ablauf dieser Zeit die Reaktion. Ist dieselbe noch neutral, so fügt man noch einige Tropfen alkoholischer Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu, unterbricht das Erhitzen und filtriert die nunmehr dunkelrote Lösung vom ausgeschiedenem Bromkalium ab. Das alkoholische Filtrat wird mit einigen Tropfen Essigsäure neutralisiert und der Alkohol im Wasserbade, dem man zweckmässig wiederum eine Handvoll Kochsalz zugesetzt hat, abdestilliert. Der dunkle ölige Rückstand wird mit

Äther und Wasser aufgenommen, im Scheidetrichter die ätherische Lösung vom Wasser getrennt, erstere noch 4 bis 6 mal mit Wasser gewaschen und schliesslich über Chlorkalzium getrocknet; sie hinterlässt beim Verdunsten über Schwefelsäure im Vakuum-Exsikkator ein Öl von folgenden Eigenschaften:

1. Farbe rotbraun bis dunkelrot; Konsistenz syrupartig, bei längerem Trocknen über Schwefelsäure sehr zähe werdend.
2. Gibt mit konz. Schwefelsäure blutrote und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid allmählich braunschwarze Färbung.
3. Leicht löslich in Alkohol und Äther.
4. Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum bei ca. 20 mm Hg destilliert zwischen 220 und 240° ein rotbraunes Öl, welches nach einigen Tagen zum Teil kristallinisch erstarrt und in alkoholischer Lösung mit $Fe\,Cl_3$ sofort eine braunschwarze Färbung gibt.
5. Ein Versuch, die ätherische Lösung des Öles durch tagelanges Schütteln mit Thierkohle zu entfärben, führte zu keinem nennenswerten Resultate.

1. Spaltung des aus Dibenzalazetontetrabromid erhaltenen Öles.

Um die Konstitution dieses Öles aufzuklären, vor allem, um festzustellen, ob dasselbe Äthoxyle enthielte, wurde versucht, es durch Behandlung mit konz. Salzsäure zu spalten. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Öl mit 30 ccm konz. Salzsäure 2 Stunden im Bombenrohr auf 150—60° erhitzt. Das Rohr öffnete sich mit starkem Druck und es entwich eine beträchtliche Menge eines Gases, welches mit grüngesäumter leuchtender Flamme verbrannte und sich als Äthylchlorid erwies. In der Salzsäure hatte sich ein gelblicher kristallinischer Körper abgeschieden, welcher nach dem Verdünnen der Säure mit Wasser abfiltriert wurde; aus dem salzsauren Filtrat, welches infolge Veresterung einen

schönen aromatischen Geruch besass, schieden sich bei längerem Stehen noch eine geringe Menge von Kristallen aus. Neben diesen Spaltungsprodukten enthielt die Röhre noch einen beträchtlichen Teil des ursprünglichen Öles, welcher lackartig verharzt war. Da der ausgeschiedene Körper sich weder in Sodalösung noch in konz. Kalilauge löste, konnte derselbe nicht, wie zuerst angenommen wurde, aus Benzoesäure bestehen, welche bei völliger Spaltung eines Öles von der Zusammensetzung

$$C_6H_5 - C(OC_2H_5) = CH \cdot CO \cdot CH = C(OC_2H_5) - C_6H_5$$

neben Chloräthyl und Azeton hätte entstehen müssen (analog Ruhemann).[1]) Das massenhafte Auftreten von Chloräthyl legte nunmehr die Vermutung nahe, dass durch die Salzsäure nicht wie bei Ruhemann eine völlige Zersetzung des Öles in seine Komponenten, sondern lediglich eine Verseifung, d. h. also Abspaltung der Äthoxyle in Form von Chloräthyl stattgefunden habe. Eine kleine Menge des entstandenen kristallinischen Verseifungsproduktes wurde daher aus viel Wasser, worin es ziemlich schwer löslich war, umkristallisiert, schied sich daraus in Form feiner weisser Nadeln ab und zeigte nach dem Trocknen einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 128 und 130°. Mit konz. Schwefelsäure gab der Körper eine auch in der Hitze beständige violette Fluoreszenz. Wie bald gefunden wurde, hatte sich durch die Einwirkung der Salzsäure Diphenylpyron gebildet, welches aus dem Verseifungsprodukt des Öles durch Wasserabspaltung und Ringschliessung entstanden war, wie wir bereits in der Einleitung gesehen haben. Meine nächste Aufgabe musste es daher sein, dasselbe in grösserer Menge darzustellen und alsdann durch Umkristallisieren in reiner Form zu gewinnen. Da derselbe Körper von Feist[2]) schon auf anderem Wege gewonnen

1) Cf. S. 44 dieser Arbeit.

2) B. 23,3735; 23, 3731; Beilstein, Teil III, S. 304.

war, ergab sich ferner die Notwendigkeit, denselben nach den Angaben von Feist darzustellen und das auf diese Weise gewonnene Produkt mit dem von mir erhaltenen in Bezug auf sämtliche Eigenschaften zu vergleichen.

In der Einleitung wurde bereits bemerkt, dass die Ausbeute bei der Verseifung im Bombenrohr, ganz abgesehen von der Umständlichkeit des Arbeitens, eine sehr schlechte war, weil der grösste Teil des Öles stets lackartig verharzte; daher wurde zur Erzielung besserer Ausbeuten versucht, das Öl auf andere Weise zu verseifen. Da eine kleine Probe desselben im Reagenzrohr bei längerem Erhitzen im Wasserbade mit 1 Vol. konz. Schwefelsäure beim Verdünnen ebenfalls eine Abscheidung von Diphenylpyron ergab, wurde zunächst das Öl auf diese Weise mit konz. Schwefelsäure verseift.

1. Erhitzen des Öles im Wasserbade mit 1 Vol. konz. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser ca. 2 Stunden; beim Eingiessen in Wasser scheidet sich Diphenylpyron ab, doch war der grösste Teil des Öles noch unzersetzt.
2. 5 g Öl wurden mit 100 ccm konz. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser 2 Stunden im Kolben im Ölbade auf 150° erhitzt; nach dem Eingiessen in Wasser und Abkühlen, Ausbeute an rohem Diphenylpyron 1 g; sehr viel harziger Rückstand. Das Produkt hatte fast schwarze Farbe.
3. 10 g Öl wurden mit einer Mischung von 1 Vol. konz. Schwefelsäure und $^1/_2$ Vol. Wasser 4 bis 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; nach dem Eingiessen in ca. 800 ccm Wasser schied sich beim Abkühlen rohes Diphenylpyron in grauen Flocken ab; erhalten ca. 3 g. Das Produkt ist jedoch ziemlich unrein.

Bei Anwendung von Schwefelsäure scheinen also die zuletzt angegebenen Verhältnisse die besten zu sein.

Das verdünnte schwefelsaure Filtrat vom Diphenylpyron zeigte die charakteristische violette Fluoreszenz, herrührend von geringen Mengen Diphenylpyrons, und besass aromatischen Geruch.

Eine ebenso gute Ausbeute an Diphenylpyron, doch gleich von bedeutend grösserer Reinheit wurde erzielt durch Spaltung des Öles mittels Salzsäure, spez. Gewicht 1,1, bei ca. 4 stündigem Kochen am Rückflusskühler. Diese Methode zur Darstellung des Diphenylpyrons erwies sich überhaupt als die zweckmässigste und wurde infolgedessen in Zukunft ausschliesslich in folgender Form angewandt:

3 g Öl werden in einem Kolben mit 200 ccm Salzsäure, spez. Gewicht 1,1, ca. 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man darf nicht versäumen, einige Bimstein-Stückchen zur Verhinderung eines Siedeverzuges mit in den Kolben zu geben und letzteren bis zum Beginn des lebhaften Siedens oft umzuschütteln, da es sonst leicht vorkommt, dass bei der allmählichen Erwärmung der Salzsäure das Öl zerfliesst und sich als ölige Schicht auf der Säure ausbreitet, was leicht infolge Verhinderung der Dampfentwicklung zu Explosionen Veranlassung geben kann. So passierte es einmal, dass ein Kolben unter lautem Knall in feinste Splitter zerplatzte, während die heisse Säure überall umhergeschleudert wurde. Kleinere Explosionen, bei denen wohl der Kolben stand hielt und nur ein Teil der Flüssigkeit durch den vorgelegten Kühler herausgeschleudert wurde, ereigneten sich öfters und liessen sich trotz aller Vorsichtsmassregeln schwer vermeiden. Abgesehen von diesem kleinen Übelstande verläuft die Reaktion derartig, dass sich nach Unterbrechung des Siedens und erfolgtem Abkühlen, allerdings auch hier neben einer grösseren Menge Harz, von welchem man die warme Flüssigkeit durch Filtrieren trennt, ein gelblicher kristallinischer Niederschlag abscheidet, welcher auf Ton getrocknet wird. Auf diese Weise erhält man aus 3 g Öl 0,8—0,9 g Rohprodukt, welches bereits ziemlich rein ist. Bei der Verarbeitung grösserer Ölmengen auf einmal

wird die Ausbeute jedoch bedeutend schlechter, sodass es sich empfiehlt, lieber mehrere kleinere Versuche nebeneinander auszuführen.

Um die auch bei diesem Verfahren eintretende Verharzung eines nicht unbedeutenden Teiles des angewandten Öles zu verhindern, wurde noch der Versuch gemacht, die wässerige Salzsäure durch konzentrierte alkoholische zu ersetzen, der ca. 30% Wasser zugesetzt waren und in welcher das Öl während der Reaktion gelöst blieb. Es wurden 2 g Öl mit 100 ccm von dieser verdünnten alkoholischen Salzsäure $3^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Abkühlen fällt natürlich zunächst nichts aus, da der Alkohol das Reaktionsprodukt in Lösung hält, erst nach dem Abdunsten des ersteren scheiden sich beim Erkalten gelbe Kristalle ab, welche nach dem Trocknen auf Ton mit konz. Schwefelsäure die bekannte Fluoreszenz geben und roh bei 105—6°, nach einmaligem Umkristallisieren bei 126—27° schmolzen. Es war also ebenfalls Diphenylpyron entstanden, doch war auch hier ein grosser Teil des Öles verharzt und die Ausbeute keineswegs eine bessere als bei Verwendung der wässerigen Salzsäure, sodass also in Zukunft nur noch letztere angewandt wurde.

Das Filtrat von der Darstellung des Diphenylpyrons mittels verdünnter Salzsäure besitzt hellgrüne Farbe und wurde zur Prüfung auf etwa darin enthaltene fremde Körper ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Trocknen über Chlorkalzium beim Verdunsten gelbliche Kristalle, welche sich bei näherer Prüfung als Diphenylpyron erwiesen.

Die wässerige, nach dem Ausäthern zurückbleibende salzsaure Lösung hinterlässt weder beim Verdunsten auf dem Wasserbade einen Rückstand, noch ergibt sie beim Übersättigen mit Ammoniak eine Fällung. Es konnten somit weitere Reaktionsprodukte nicht nachgewiesen werden.

2. Reindarstellung und Eigenschaften des aus Dibenzalazetontetrabromid gewonnenen Diphenylpyrons.

Die Reindarstellung des Diphenylpyrons durch Umkristallisieren zeigte anfangs einige Schwierigkeiten. In Wasser, aus welchem der Körper, wie bereits bemerkt, in schönen weissen Nadeln ausfällt, ist er jedoch zu schwer löslich, als dass dieses Lösungsmittel für das Umkristallisieren einer grösseren Menge in Betracht kommen könnte. In Benzol hinwiederum, woraus Feist das nach seiner Methode dargestellte Produkt umkristallisiert hatte, ist der Körper meines Erachtens zu leicht löslich und fallen auch die dem nach meiner Methode gewonnenem Körper beigemengten harzigen Verunreinigungen beim Abkühlen zum grössten Teile wieder mit aus. Aus demselben Grunde führte auch ein Ausfällen mit Wasser aus Benzollösung zu keinem gutem Resultate. Ebenfalls unbrauchbar ist Äther. Schliesslich wurde der folgende Weg als der beste erkannt: Man löst das Rohprodukt in wenig kaltem oder warmen Alkohol und fällt alsdann durch Zusatz von viel Wasser wieder aus. Hierbei scheidet sich der Körper zuerst in sehr feiner Verteilung ab, während die harzigen Verunreinigungen in der weingeistigen Mutterlauge gelöst bleiben. Beim Stehen setzt sich der ausgeschiedene Körper, besonders in Eiskühlung, sehr bald in grösseren Kristallen ab, welche aus feinen weissen Nadeln bestehen und sich an der Pumpe gut absaugen lassen. Nach Wiederholung des Verfahrens ist der Körper schneeweiss und zeigt den unveränderten scharfen Schmelzpunkt 138,5—139,5°. Er ist in kaltem Äther, Wasser, Sodalösung und konz. Kalilauge schwer, resp. unlöslich, hingegen leicht löslich in Chloroform und in Benzol, besonders in der Wärme. Mit kalter konz. Schwefelsäure gibt er eine farblose Lösung mit prachtvoll violetter Fluoreszenz, welche auch in der Wärme und beim Verdünnen mit Wasser beständig ist; beim Verdünnen mit Wasser scheidet er sich aus der Lösung in konz. Schwefelsäure nach erfolgter Abkühlung in weissen Flocken wieder

aus. Lässt man eine Auflösung des Körpers in konz. Schwefelsäure in offenen Schälchen oder auf einem Uhrglas an der Luft stehen, so zieht die Schwefelsäure Wasser an und es scheidet sich allmählich alles Diphenylpyron in prachtvollen Kristallen wieder ab.

Die Elementar-Analyse des Körpers ergab folgendes:

1. 0,1575 g Substanz gaben 0,4750 g CO_2 und 0,0707 g H_2O.
2. 0,1380 g Substanz gaben 0,4176 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2$ C: 82,26 %
H: 4,84 %
Gefunden . . C: 82,27 %; 82,54 %
H: 5,02 %; 4,86 %.

Bei der Molekulargewichts-Bestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung wurden folgende Werte erhalten:

1. 0,1559 g Substanz in 14,9786 g Benzol gelöst gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,218°.
2. 0,2778 g Substanz in 14,9786 g Benzol gelöst gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,382°.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2$: 248.
Gefunden . . . . . : 239. 242.

3. Darstellung von Diphenylpyron nach Feist.

Feist[1]) gibt 2 Wege an zur Darstellung von Diphenylpyron, beide Male ausgehend von der Dehydrobenzoylessigsäure. Zur Gewinnung der letzteren wurde zunächst nach der bekannten Methode von Claisen[2]) aus Benzoylchlorid und Natracetessigester eine grössere Menge Benzoylessigester dargestellt, durch Rektifikation im Vakuum gereinigt und nach der genauen Vorschrift von Perkin[3]) in mehreren

1) B. 23, 2,3734; 2,3731.
2) A. 291,67 und 71.
3) Journ. Chem. Soc. 47,278.

kleinen Portionen durch längeres Erhitzen bis zum Siedepunkt gemäss der Gleichung

$$2\,C_6H_5CO\cdot CH_2COOC_2H_5 = C_{18}H_{12}O_4 + 2\,C_2H_5OH$$

in Dehydrobenzoylessigsäure übergeführt. Aus 50 g Benzoylessigester wurden ca. 21 g Rohprodukt erhalten, welches nach öfterem Umkristallisieren zwischen 170—172° schmolz und betreffs seiner Färbungen mit Eisenchlorid und konz. Schwefelsäure die von Perkin[1]) angegenenen Eigenschaften zeigte.

Über die Darstellung von Diphenylpyron aus der so erhaltenen Dehydrobenzoylessigsäure schreibt Feist[2]) folgendes: „Im Sinne der Gleichung $C_{18}H_{12}O_4 = CO_2 + C_{17}H_{12}O_2$ lässt sich Dehydrobenzoylessigsäure durch Einwirkung von Mineralsäure in ein indifferentes Produkt überführen, welches die Konstitutionsformel des α-, α_1-Diphenylpyrons besitzt. Am vorteilhaftesten wendet man rohe konz. Salzsäure im grossen Überschuss an und erhitzt die Dehydrobenzoylessigsäure damit ca. 15 Stunden im Rohr auf 230—60°. Die Röhren enthalten dann starken Druck. In der klaren Reaktionsflüssigkeit hat sich eine weisse pulverige Masse, in seltenen Fällen zolllange rötlichweisse Nadeln (von Diphenylpyron) abgeschieden.“

Nach dieser Vorschrift wurden von mir 1,5 g Dehydrobenzoylessigsäure mit 50 ccm konz. Salzsäure in ein Bombenrohr eingeschlossen und erhitzt; letzteres explodierte jedoch bereits bei 225° zu Pulver. Es wurde dann noch mehrere Male versucht, 2 g Dehydrobenzoylessigsäure mit 30 ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr zu erhitzen, doch explodierten die Röhren jedesmal wenig oberhalb 200°. Selbst 2 Bombenröhren aus bestem Jenenserglase, die von einem berufsmässigen Glasbäser zu einer besonders dickwandigen Capillare aufs sorgfältigste ausgezogen waren, ereilte dasselbe Schicksal. Nur ein einziges Mal, als geringe Mengen der Reaktions-

1) l. c.
2) l. c.

produkte in ein Stück Verbrennungsrohr eingeschlossen erhitzt wurden, hielt das Rohr aus, doch enthielt dasselbe nach dem Öffnen neben viel Kohle nur einige graue Flocken, welche nicht als Diphenylpyron identifiziert werden konnten. Bei der Wiederholung mit etwas grösserer Menge hielt auch das Verbrennungsrohr nicht mehr stand. Es war daher nicht möglich, auf diese Weise nach den Angaben von Feist Diphenylpyron zu erhalten.

Aus diesem Grunde war ich gezwungen, den anderen von Feist[1]) angegebenen, allerdings etwas umständlicheren Weg zur Gewinnung von Diphenylpyron einzuschlagen. Zu diesem Zwecke war es zunächst nötig, die Dehydrobenzoylessigsäure, welche ebenfalls als Ausgangsprodukt dient, durch Chlorierung mit $PO Cl_3$ und $P Cl_5$ nach den Angaben von Perkin[2]) in Chlordehydrobenzoylessigsäure überzuführen. Die Reaktion verläuft im wesentlichen nach der Gleichung

$$C_{18} H_{12} O_4 + P Cl_5 = C_{18} H_{11} O_3 Cl + PO Cl_3 - H Cl$$

und das Reaktionsprodukt besass nach dem Umkristallisieren die von Perkin angegebenen Eigenschaften. Die Überführung dieses Chlorids in die der ursprünglichen Säure isomere Diphenylpyronmonokarbonsäure wurde nach den Vorschriften von Feist[3]) durch längeres Erhitzen mit Schwefelsäure auf 130—150° vorgenommen, wobei schliesslich ein Gemisch von Diphenylpyronmonokarbonsäure und Diphenylpyron entsteht. Das auf diese Weise erhaltene Gemenge wurde ebenfalls nach den Angaben von Feist getrennt und daraus schliesslich das gesuchte Diphenylpyron in befriedigender Ausbeute erhalten. Dasselbe wurde mehrere Male durch Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser umkristallisiert, war alsdann vollkommen rein, von schneeweisser Farbe und zeigte in allen seinen Eigenschaften betreffs Schmelzpunkt, scharf 138,5—139,5°, Löslichkeit,

1) l. c.
2) Journ. Chem. Soz. 47, 292.
3) l. c.

Färbung mit Schwefelsäure u. s. w. völlige Übereinstimmung mit dem von mir auf dem früher beschriebenen Wege dargestellten Körper.

Betreffs des Schmelzpunktes findet sich eine kleine Abweichung von den Angaben von Feist, welche jedoch nicht unerwähnt bleiben möge. Feist schreibt darüber:[1]) „Beim Erhitzen zeigt die Verbindung ein charakteristisches Verhalten; bei 128° sintert sie plötzlich zusammen, ohne zu schmelzen; erst bei 138,5—139,5° verflüssigt sich die Probe glatt.“ Dieses Verhalten zeigte der nach meiner Methode hergestellte Körper anfangs auch, sodass zuerst sogar an einen doppelten Schmelzpunkt mit einem Intervall flüssiger Kristalle gedacht wurde. Durch wiederholtes Umkristallisieren gelang es jedoch bald, den Körper in solcher Reinheit zu erhalten, dass er nur noch einen konstanten und scharfen Schmelzpunkt von 138,5—139,5° zeigte. Eine liebenswürdiger Weise von Herrn Dr. C. Siebert, welcher damals mit der Untersuchung flüssiger Kristalle beschäftigt war, vorgenommene Schmelzpunktsbestimmung ergab ebenfalls nur obigen konstanten Wert. Ein Unterschied mit dem Diphenylpyron von Feist wird jedoch durch dieses von den Angaben des letzteren abweichende Verhalten nicht bedingt, da das nach den Angaben von Feist von mir dargestellte Diphenylpyron nach völliger Reinigung durch nochmaliges Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser ebenfalls einen konstanten Schmelzpunkt von 138,5—139,5° ohne vorheriges Sintern zeigte.

4. Anderweitige Spaltung des aus Dibenzalazetontetrabromid erhaltenen Öles.

I. Versuch.

1 g Öl wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, mit konz. alkoholischer Kalilauge versetzt und 10 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich am Boden etwas KOH wieder abgeschieden, wovon abfiltriert wurde. Das

1) B. 23. II. 3731.

Filtrat wurde alsdann auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und verdunstet; es hinterbleibt ein gelbroter Lack.

II. Versuch.

1 g Öl wurde in 70%igem Weingeist in der Siedehitze auf dem Wasserbade gelöst und in die am Rückflusskühler kochende Lösung ca. 2 Stunden Salzsäure eingeleitet bis zur Sättigung. Darauf wurde das Sieden unterbrochen, der Kolben verschlossen und einige Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde von einem geringen harzigen Rückstande abfiltriert und auf dem Wasserbade eingedampft; als Rückstand hinterbleibt unverändertes Öl.

IV. Versuche zur direkten Gewinnung von Diphenylpyron aus Dibenzalazetontetrabromid.

Da Diphenylpyron im Bombenrohr bei ziemlich hoher Temperatur noch beständig ist, lag der Gedanke nahe, durch Einwirkung von Säuren oder Basen auf Dibenzalazetontetrabromid im Bombenrohr bei hoher Temperatur direkt das Pyron zu erhalten. Es mögen daher die zu diesem Zwecke unternommenen Versuche noch kurz erwähnt werden.

I. Versuch.

3 g Dibenzalazetontetrabromid wurden mit 50 ccm konz. wässeriger Salzsäure in ein Bombenrohr eingeschlossen und erhitzt: bei 240° zu Pulver explodiert.

Versuche wiederholt mit 1 g Dibenzalazetontetrabromid und 10 ccm konz. Salzsäure: zu grösseren Glassplittern explodiert.

Versuche wiederholt mit $^1/_2$ g Dibenzalacetontetrabromid und 5 ccm Salzsäure im Verbrennungsrohr eingeschlossen

und ca. 11 Stunden auf 210—230° erhitzt. Nach dem Erkalten befand sich in der Röhre neben viel Kohle von metallisch glänzendem Aussehen nur salzsaure Flüssigkeit, aus welcher sich ein neuer Körper nicht abscheiden liess.

II. Versuch.

3 g Dibenzalazetontetrabromid wurden mit 35 ccm alkoholischer Salzsäure in ein Bombenrohr eingeschlossen und ca. 9 Stunden auf 150—180° erhitzt. Nach dem Erkalten enthält das Rohr keine feste Substanz mehr, sondern nur 2 flüssige, scharf von einander getrennte Schichten; die untere ist wasserhell und völlig klar, während die obere ebenfalls klar, jedoch von dunkelroter Farbe ist. Beim Oeffnen des Rohres entweicht ein mit grüngeränderter Flamme brennbares Gas: Chloräthyl. Die schwerere untere wasserhelle Flüssigkeit wurde fraktioniert und siedete zu $^2/_3$ bis zum Siedepunkte 105°, zu $^1/_3$ von 105—115°; beide Destillate reagierten sauer und bestanden aus etwas Alkohol und wässeriger Salzsäure. Aus der alkoholischen Salzsäure hatten sich nämlich im Bombenrohr zum Teil Chloräthyl, welches beim Öffnen des Rohres entwich, und Wasser gebildet, welches mit der Salzsäure die untere wässerige Schicht im Rohre bildete.

Aus der oberen rotbraunen Schicht wurde der Alkohol im Exsikkator abgesaugt, wobei ein rotbraunes zähflüssiges Öl hinterblieb. Dasselbe gab mit konz. Schwefelsäure eine rote und mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine schwarzbraune Lösung, woraus sich bei einigem Stehen schmutziggelbe Flocken absetzten. Mit dem durch alkoholische Kalilauge aus Dibenzalazetontetrabromid erhaltenem öligen Produkte scheint dieses Öl jedoch nicht identisch zu sein, da aus ihm weder durch Erhitzen mit Schwefelsäure im Wasserbade noch beim Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler Diphenylpyron erhalten werden konnte.

III. Versuch.

2 g Dibenzalazetontetrabromid wurden mit 40 ccm alkoholischem Ammoniak ca. 7 Stunden auf 150° im Bombenrohr erhitzt. Nach dem Erkalten enthält die Röhre keine feste Substanz, sondern nur eine braunrote ammoniakalische Flüssigkeit, welche sich beim Versetzen mit Wasser milchig trübt und einen braunen flockigen Körper abscheidet. Derselbe wurde am folgenden Tage abgesaugt und besass nach dem Trocknen auf Ton folgende Eigenschaften. An der Kupferoxydperle war keine Halogenreaktion mehr wahrnehmbar. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine tiefbraunrote Färbung. Alkohol löst den Körper leicht mit braunroter Farbe; die alkoholische Lösung gibt jedoch mit Eisenchlorid keine Farbänderung. Eine kleine Probe des Körpers wurde mit metallischem Kalium geschmolzen und durch Überführung des gebildeten Cyankalium in Berlinerblau die Anwesenheit von Stickstoff nachgewiesen. Die alkoholische Lösung des Körpers wird durch Wasser als milchige Suspension gefällt, welche sich auf Zusatz von konz. Salzsäure zu braunroten kristallinischen Flocken zusammensetzt, während ohne diesen Zusatz die milchige Suspension auch bei längerem Stehen, selbst bei Eiskühlung, bestehen bleibt.

IV. Versuch.

5 g Dibenzalazetontetrabromid wurden mit 50 g Diäthylanilin ca. 3 Stunden am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Das Tetrabromid geht hierbei zunächst in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich allmählich dunkel. Nach Unterbrechung des Siedens fand beim Abkühlen eine Abscheidung von Kristallen nicht statt, während beim Übersättigen mit Salzsäure sich ein öliger harziger Körper abscheidet. Derselbe wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mehrere Male mit Wasser gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt schliesslich ein rotbraunes Öl, welches an der Kupferoxydperle noch Halogen-

reaktion zeigt, mit konz. Schwefelsäure eine geringe und mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gar keine Färbung gibt.

Wie aus allen diesen Versuchen hervorgeht, war es also nicht möglich, auf den eingeschlagenen Wegen vom Tetrabromid direkt zum Diphenylpyron zu gelangen, es entstanden vielmehr einige neue, teils kristallisierte, teils ölige Körper, deren weitere Konstitution aufzuklären nicht im Rahmen meiner Aufgabe lag, weshalb ich mich jedesmal darauf beschränkt habe, ihre wesentlichen Eigenschaften mitzuteilen.

Zum Schluss möge noch erwähnt werden, dass auch der Versuch gemacht wurde, durch Erhitzen von trockenem Tetrabromid im Vakuum bis wenig über seinen Schmelzpunkt direkt Diphenylpyron zu erhalten. Beim Erhitzen von 10 g Tetrabromid bei ca. 20—30 mm Hg findet allerdings eine Bromwasserstoffabspaltung statt, doch fand sich im Rückstand nach dem Erkalten nur Kohle.

Lebenslauf.

Am 30. November 1880 wurde ich, Gustav Adolf Meyer, als Sohn des Königl. Landmessers Heinrich Meyer und seiner Ehefrau Ida, geb. Bührmann in Hannover geboren.

Nachdem ich nach Absolvierung der Elementarklassen zuerst 1 Jahr die Realschule in Magdeburg besucht hatte, kam ich Ostern 1891 auf das Königl. Domgymnasium zu Magdeburg, welches ich Ostern 1900 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich studierte dann zunächst 1 Semester auf der Technischen Hochschule in Charlottenburg und siedelte im Winter-Semester 1900/01 nach der Universität Berlin über, um dort bis zum Winter-Semester 1902/03 mich ebenfalls dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie zu widmen. Im Winter-Semester 1903/1904 bezog ich die Universität Halle, bestand dort am 27. November 1903 das Verbandsexamen und am 25. Februar 1908 das Examen rigorosum.

Während meines Studiums nahm ich an den Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten teil:

in Charlottenburg:

Rüdorff, Stavenhagen, Witt;

in Berlin:

Behn, v. Bezold, Biedermann, E. Fischer, van't Hoff, Jahn, A. König, R. J. Meyer, Pringsheim, Schwendener, Warburg;

in Halle:

Dorn, Ebbinghaus, Riehl, Schmidt, Vaihinger, Volhard, Vorländer, Wüst.

Allen diesen Herren werde ich mich stets zu Dank verpflichtet fühlen.